

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT

REQUETE

Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets.

Réserve à l'office récepteur

Demande internationale n°

Date du dépôt international

Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"

Référence du dossier du déposant ou du mandataire (facultatif)
(12 caractères au maximum) **BET 95/419**

Cadre n° I TITRE DE L'INVENTION "Suspension concentrée de silice de précipitation, procédés pour sa préparation et utilisations de cette suspension"

Cadre n° II DEPOSANT

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

RHONE-POULENC CHIMIE

25, Quai Paul Doumer

92408 - COURBEVOIE CEDEX (France)

☐ Cette personne est aussi inventeur.

n° de téléphone
47 68 12 34

n° de télécopieur
47 68 16 56

n° de téléimprimeur
610 500

Nationalité (nom de l'Etat) :
FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) :
FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☒ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

Cadre n° III AUTRE(S) DEPOSANT(S) OU (AUTRE(S)) INVENTEUR(S)

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

PRAT Evelyne

3, rue Lavoisier

93500 PANTIN (France)

Cette personne est :

☐ déposant seulement

☒ déposant et inventeur

☐ inventeur seulement
(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)

Nationalité (nom de l'Etat) :
FRANCE

Domicile (nom de l'Etat) :
FRANCE

Cette personne est déposant pour : ☐ tous les Etats désignés ☐ tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique ☒ les Etats-Unis d'Amérique ☐ les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire

☐ D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une feuille annexe.

Cadre n° IV MANDATAIRE OU REPRESENTANT COMMUN; OU ADRESSE POUR LA CORRESPONDANCE

La personne dont l'identité est donnée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme : ☒ mandataire ☐ représentant commun

Nom et adresse : (Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)

POLUS Camille

c/o CABINET LAVOIX

2, Place d'Estienne d'Orves

75441 - PARIS CEDEX 09 (France)

n° de téléphone
48 74 92 22

n° de télécopieur
48 74 54 56

n° de téléimprimeur
660 651 F

☐ Cocher cette case lorsque aucun mandataire ni représentant commun n'est/n'a été désigné et que l'espace ci-dessus est utilisé pour indiquer une adresse spéciale à laquelle la correspondance doit être envoyée.

Suite du cadre n° III AUTRES DEPOSANTS OU (AUTRES) INVENTEURS

Si aucun des sous-cadres suivants ne sont utilisés, la présente feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

| | | |
|--|--|---|
| Nom et adresse : <i>(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)</i> FROUIN Laurent 2, rue de la Bergère 94240 L'HAY LES ROSES (France) | | Cette personne est : <input type="checkbox"/> déposant seulement <input checked="" type="checkbox"/> déposant et inventeur <input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i> |
| Nationalité (nom de l'Etat) : FRANCE | | Domicile (nom de l'Etat) : FRANCE |
| Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input checked="" type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire | | |
| Nom et adresse : <i>(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)</i> | | Cette personne est : <input type="checkbox"/> déposant seulement <input type="checkbox"/> déposant et inventeur <input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i> |
| Nationalité (nom de l'Etat) : | | Domicile (nom de l'Etat) : |
| Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire | | |
| Nom et adresse : <i>(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)</i> | | Cette personne est : <input type="checkbox"/> déposant seulement <input type="checkbox"/> déposant et inventeur <input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i> |
| Nationalité (nom de l'Etat) : | | Domicile (nom de l'Etat) : |
| Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire | | |
| Nom et adresse : <i>(Nom de famille suivi du prénom; pour une personne morale, désignation officielle complète. L'adresse doit comprendre le code postal et le nom du pays.)</i> | | Cette personne est : <input type="checkbox"/> déposant seulement <input type="checkbox"/> déposant et inventeur <input type="checkbox"/> inventeur seulement <i>(Si cette case est cochée, ne pas remplir la suite.)</i> |
| Nationalité (nom de l'Etat) : | | Domicile (nom de l'Etat) : |
| Cette personne est déposant pour : <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés <input type="checkbox"/> tous les Etats désignés sauf les Etats-Unis d'Amérique <input type="checkbox"/> les Etats-Unis d'Amérique seulement <input type="checkbox"/> les Etats indiqués dans le cadre supplémentaire | | |
| <input type="checkbox"/> D'autres déposants ou inventeurs sont indiqués sur une autre feuille annexe. | | |

Cadre n° V DESIGNATION D'ETATS

Les désignations suivantes sont faites conformément à la règle 4.9.a) (cocher les cases appropriées; une au moins doit l'être):

Brevet régional

- ☒ AP Brevet ARIPO : KE Kenya, MW Malawi, SD Soudan, SZ Swaziland, UG Ouganda et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT - UG Ouganda
- ☒ EP Brevet européen : AT Autriche, BE Belgique, CH et LI Suisse et Liechtenstein, DE Allemagne, DK Danemark, ES Espagne, FR France, GB Royaume-Uni, GR Grèce, IE Irlande, IT Italie, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Pays-Bas, PT Portugal, SE Suède et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT
- ☒ OA Brevet OAPI : BF Burkina Faso, BJ Bénin, CF République centrafricaine, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroun, GA Gabon, GN Guinée, ML Mali, MR Mauritanie, NE Niger, SN Sénégal, TD Tchad, TG Togo et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée)

Brevet national (si une autre forme de protection ou de traitement est souhaitée, le préciser sur la ligne pointillée):

- | | |
|---|--|
| <input checked="" type="checkbox"/> AM Arménie | <input checked="" type="checkbox"/> MD République de Moldova |
| <input type="checkbox"/> AT Autriche | <input checked="" type="checkbox"/> MG Madagascar |
| <input checked="" type="checkbox"/> AU Australie | <input checked="" type="checkbox"/> MN Mongolie |
| <input checked="" type="checkbox"/> BB Barbade | <input type="checkbox"/> MW Malawi |
| <input checked="" type="checkbox"/> BG Bulgarie | <input checked="" type="checkbox"/> MX Mexique |
| <input checked="" type="checkbox"/> BR Brésil | <input checked="" type="checkbox"/> NO Norvège |
| <input checked="" type="checkbox"/> BY Bélarus | <input checked="" type="checkbox"/> NZ Nouvelle-Zélande |
| <input checked="" type="checkbox"/> CA Canada | <input checked="" type="checkbox"/> PL Pologne |
| <input type="checkbox"/> CH et LI Suisse et Liechtenstein | <input type="checkbox"/> PT Portugal |
| <input checked="" type="checkbox"/> CN Chine | <input checked="" type="checkbox"/> RO Roumanie |
| <input checked="" type="checkbox"/> CZ République tchèque | <input checked="" type="checkbox"/> RU Fédération de Russie |
| <input checked="" type="checkbox"/> DE Allemagne | <input type="checkbox"/> SD Soudan |
| <input type="checkbox"/> DK Danemark | <input type="checkbox"/> SE Suède |
| <input checked="" type="checkbox"/> EE Estonie | <input checked="" type="checkbox"/> SG Singapour |
| <input type="checkbox"/> ES Espagne | <input checked="" type="checkbox"/> SI Slovénie |
| <input checked="" type="checkbox"/> FI Finlande | <input checked="" type="checkbox"/> SK Slovaquie |
| <input type="checkbox"/> GB Royaume-Uni | <input checked="" type="checkbox"/> TJ Tadjikistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> GE Géorgie | <input checked="" type="checkbox"/> TM Turkménistan |
| <input checked="" type="checkbox"/> HU Hongrie | <input checked="" type="checkbox"/> TT Trinité-et-Tobago |
| <input checked="" type="checkbox"/> IS Islande | <input checked="" type="checkbox"/> UA Ukraine |
| <input checked="" type="checkbox"/> JP Japon | <input type="checkbox"/> UG Ouganda |
| <input type="checkbox"/> KE Kenya | <input checked="" type="checkbox"/> US Etats-Unis d'Amérique |
| <input checked="" type="checkbox"/> KG Kirghizistan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KP République populaire démocratique de Corée | <input checked="" type="checkbox"/> UZ Ouzbékistan |
| | <input checked="" type="checkbox"/> VN Viet Nam |
| <input checked="" type="checkbox"/> KR République de Corée | |
| <input checked="" type="checkbox"/> KZ Kazakhstan | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LK Sri Lanka | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LR Libéria | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LT Lituanie | |
| <input type="checkbox"/> LU Luxembourg | |
| <input checked="" type="checkbox"/> LV Lettonie | |

Cases réservées pour la désignation (aux fins d'un brevet national) d'Etats qui sont devenus parties au PCT après la publication de la présente feuille :

| | |
|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | |
| <input type="checkbox"/> | |
| <input type="checkbox"/> | |
| <input type="checkbox"/> | |

Outre les désignations faites ci-dessus, le déposant fait aussi conformément à la règle 4.9.b) toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, sauf la désignation de _____

Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité doit être considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai. (Pour confirmer une désignation, il faut déposer une déclaration contenant la désignation en question et payer les taxes de désignation et de confirmation. La confirmation doit parvenir à l'office récepteur dans le délai de 15 mois.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Cadre n° VI REVENDEICATION DE PRIORITE | | Les revendications de priorité sont indiquées dans le cadre supplémentaire <input type="checkbox"/> | |
| La priorité de la ou des demandes antérieures suivantes est revendiquée : | | | |
| Pays <i>(dans lequel la demande a été déposée)</i> | Date de dépôt <i>(jour/mois/année)</i> | Demande n° | Office de dépôt <i>(seulement s'il s'agit d'une demande régionale ou internationale)</i> |
| (1) FRANCE | 7 juillet 1994 | 94 08 730 | |
| (2) | | | |
| (3) | | | |
| Cocher la case ci-dessous si la copie certifiée conforme de la demande antérieure doit être délivrée par l'office qui, aux fins de la présente demande internationale, est l'office récepteur (une taxe peut être exigée). <input type="checkbox"/> L'office récepteur est prié de préparer, et de transmettre au Bureau international, une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures indiquées ci-dessus au(x) point(s) : _____ | | | |
| Cadre n° VII ADMINISTRATION CHARGÉE DE LA RECHERCHE INTERNATIONALE | | | |
| Choix de l'administration chargée de la recherche internationale (ISA) <i>(Si plusieurs administrations chargées de la recherche internationale sont compétentes pour procéder à la recherche internationale, indiquer l'administration choisie; le code à deux lettres peut être utilisé) : ISA /</i> _____ | | | |
| Recherche antérieure Remplir si une recherche (internationale, de type international ou autre) a déjà été effectuée par l'administration chargée de la recherche internationale ou demandée à cette administration et si cette administration est maintenant priée de fonder la recherche internationale, dans la mesure du possible, sur les résultats de cette recherche antérieure. Pour permettre d'identifier cette recherche ou cette demande de recherche, donner les renseignements demandés ci-après pour la demande de brevet pertinente (ou sa traduction) ou pour la demande de recherche : Pays (ou office régional) : _____ Date (jour/mois/année) : _____ Numéro : _____ | | | |
| Cadre n° VIII BORDEREAU | | | |
| La présente demande internationale comprend le nombre de feuilles suivant : 1. requête : 4 feuilles 2. description : 24 feuilles 3. revendications : 4 feuilles 4. abrégé : 1 feuille 5. dessins : _____ feuilles Total : 33 feuilles | | Le ou les éléments cochés ci-après sont joints à la présente demande internationale : 1. <input type="checkbox"/> pouvoir distinct signé 2. <input type="checkbox"/> copie du pouvoir général 3. <input type="checkbox"/> explication de l'absence d'une signature 4. <input type="checkbox"/> document(s) de priorité (indiqué(s) dans le cadre n° VI au(x) point(s)) : _____ 5. <input checked="" type="checkbox"/> feuille de calcul des taxes 6. <input type="checkbox"/> indications séparées concernant des micro-organismes déposés 7. <input type="checkbox"/> listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés (disquette) 8. <input type="checkbox"/> autres éléments (préciser) : _____ | |
| La figure n° _____ des dessins (le cas échéant) est proposée pour publication avec l'abrégé. | | | |
| Cadre n° IX SIGNATURE DU DEPOSANT OU DU MANDATAIRE | | | |
| A côté de chaque signature, indiquer le nom du signataire et, si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête, à quel titre l'intéressé signe. <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> MONCHENY Michel OBOLENSKY Michel c/o CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 - PARIS CEDEX 09 (France) </div> <div> PARIS, le 5 juillet 1995 L'Un des Mandataires POLUS Camille </div> </div> | | | |

| | |
|--|--|
| Réservé à l'office récepteur | |
| 1. Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale : _____ 3. Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale : _____ 4. Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT : _____ | 2. Dessins : <input type="checkbox"/> reçus : <input type="checkbox"/> non reçus : |
| 5. Administration chargée de la recherche internationale indiquée par le déposant : ISA / _____ | 6. <input type="checkbox"/> Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche |

| |
|--|
| Réservé au Bureau international |
| Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international : _____ |

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

08/765901

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

| | | |
|--|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 95/419 | POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER | |
| Demande internationale n° PCT/FR95/00901 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 05/07/95 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 07/07/94 |
| Déposant RHONE-POULENC CHIMIE et al. | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 3 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
2. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).
3. ☐ La demande internationale contient la divulgation d'un listage de séquence de nucléotides ou d'acides aminés et la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage de séquence.
 - ☐ déposé avec la demande internationale
 - ☐ fourni par le déposant séparément de la demande internationale
 - ☐ sans être accompagnée d'une déclaration selon laquelle il n'inclut pas d'éléments allant au-delà de la divulgation faite dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée.
 - ☐ transcrit par l'administration
4. En ce qui concerne le titre, ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
 - ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:
5. En ce qui concerne l'abrégé,
 - ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
 - ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.
6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la suivante:
 - Figure n° --- ☐ suggérée par le déposant.
 - ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
 - ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.
 - ☐ Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 95/00901

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C01B33/141 C01B33/193 C09D5/08 C04B22/06 D21H17/68
//C04B103:12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 voir page 10, ligne 22 - ligne 46 voir page 15, ligne 35 - ligne 55 voir page 16, ligne 28 - ligne 50 voir page 19, ligne 55 - page 20, ligne 21 --- | 10, 12, 13, 15 |
| A | EP-A-0 329 509 (RHONE-POULENC CHIMIE) 23 Août 1989 voir le document en entier --- | 1-10, 21 |
| A | WO-A-90 03330 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 Avril 1990 voir revendications 1-7, 12, 21, 24 voir page 10, ligne 32 - ligne 36 --- | 1-10, 21 |
| | --- | |

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14.09.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | EP-A-0 368 722 (RHONE POULENC CHIMIE) 16 Mai 1990 voir revendication 1 voir colonne 5, ligne 38 - ligne 43 ----- | 1, 19-21 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/00901

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|----------|
| EP-A-520862 | 30-12-92 | FR-A- | 2678259 | 31-12-92 |
| | | AU-B- | 647282 | 17-03-94 |
| | | AU-A- | 1853692 | 21-01-93 |
| | | CA-A- | 2072399 | 27-12-92 |
| | | CN-A- | 1069244 | 24-02-93 |
| | | JP-A- | 5201719 | 10-08-93 |
| | | JP-B- | 6074127 | 21-09-94 |
| | | US-A- | 5403570 | 04-04-95 |
| ----- | | | | |
| EP-A-329509 | 23-08-89 | FR-A- | 2627176 | 18-08-89 |
| | | AU-A- | 2981589 | 17-08-89 |
| | | CA-A- | 1334602 | 28-02-95 |
| | | DE-T- | 68907419 | 14-10-93 |
| | | ES-T- | 2057156 | 16-10-94 |
| | | JP-C- | 1853417 | 07-07-94 |
| | | JP-A- | 2009708 | 12-01-90 |
| | | PT-B- | 89682 | 31-03-94 |
| US-A- | 5418273 | 23-05-95 | | |
| ----- | | | | |
| WO-A-9003330 | 05-04-90 | US-A- | 5030286 | 09-07-91 |
| | | CN-A- | 1050364 | 03-04-91 |
| | | EP-A- | 0435936 | 10-07-91 |
| | | JP-T- | 4500500 | 30-01-92 |
| | | JP-B- | 5007325 | 28-01-93 |
| ----- | | | | |
| EP-A-368722 | 16-05-90 | FR-A- | 2638756 | 11-05-90 |
| | | AU-A- | 4454889 | 17-05-90 |
| | | CA-A- | 1331553 | 23-08-94 |
| | | DE-D- | 68911869 | 10-02-94 |
| | | DE-T- | 68911869 | 07-04-94 |
| | | ES-T- | 2047697 | 01-03-94 |
| | | JP-C- | 1853420 | 07-07-94 |
| | | JP-A- | 2192416 | 30-07-90 |
| | | NO-B- | 176253 | 21-11-94 |
| | | US-A- | 5234493 | 10-08-93 |
| ----- | | | | |

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION CONCERNANT LA
TRANSMISSION DE DOCUMENTS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année)

18 décembre 1996 (18.12.96)

Demande internationale no

PCT/FR95/00901

Date du dépôt international

05 juillet 1995 (05.07.95)

Déposant

RHONE-POULENC CHIMIE etc

Le Bureau international transmet ci-joint le nombre de copies indiqué ci-après des documents suivants:

_____ copie de la traduction en langue anglaise du rapport d'examen préliminaire international (article 36.3)a))

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

S. Mafla

no de téléphone: (41-22) 730.91.11

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Washington D.C. 20231
United States of America

en sa qualité d'office élu

| | |
|---|--|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 09 février 1996 (09.02.96) | Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 95/419 |
| Demande internationale no PCT/FR95/00901 | Date de priorité (jour/mois/année) 07 juillet 1994 (07.07.94) |
| Date du dépôt international (jour/mois/année) 05 juillet 1995 (05.07.95) | |
| Déposant PRAT, Evelyne etc | |

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

11 janvier 1996 (11.01.96)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

Fonctionnaire autorisé

F. Gateau

no de téléphone: (41-22) 730.91.11

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

runj
3

TRANSLATION
PATENT COOPERATION TREATY
PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|--|
| Applicant's or agent's file reference BET 95/419 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR95/00901 | International filing date (day/month/year) 05/07/1995 | Priority date (day/month/year) 07/07/1994 |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B33/141 | | |
| Applicant RHONE-POULENC CHIMIE et al. | | |

| |
|---|
| <p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p> |
| <p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p> |

| | |
|--|---|
| Date of submission of the demand 11/01/1996 | Date of completion of this report 08/10/1996 |
| Name and mailing address of the IPEA/ EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 95/00901

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☐ the description, pages _____, as originally filed.
pages _____, filed with the demand.
pages _____, filed with the letter of _____.
pages _____, filed with the letter of _____.

☐ the claims, Nos. _____, as originally filed.
Nos. _____, as amended under Article 19.
Nos. _____, filed with the demand.
Nos. _____, filed with the letter of _____.
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed.
sheets/fig _____, filed with the demand.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR95/00901

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|----------------------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 9, 11, 12, 14, 16-21 | YES |
| | Claims | 1-8, 10, 13, 15 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 9, 11, 12, 14 16-21 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-21 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

The present report makes reference to the following documents cited in the search report:

D1 = EP-A-520862

D2 = EP-A-329509.

D1 describes, in example 1, a method for preparing precipitated silica to obtain a silica cake representing a dry extract of 21% by weight and for subsequently disintegrating said cake (by mechanical and chemical action) so as to obtain a pumpable product (i.e. a suspension). It is therefore noted that all the features of Claim 10 are described by said example (features (i), (ii) and (iii) are all described).

The present application does not, therefore, comply with the requirements of PCT Article 33 (2), since the subject matter of Claim 10 does not meet the criterion of novelty.

The subject matter of Claim 15 is also anticipated by this example. The crushing operation described in Claim 13 is a possibility which was described on page 4, line 31, of D1.

As for product Claims 1 - 8, it is noted that D1 does not indicate the viscosity and the quantity of silica contained

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT PCT/FR95/00901

in the supernatant material after centrifugation of the suspension obtained by disintegration of the cake described in example 1. This suspension is, however, obtained by a process which corresponds to Claim 10 of the application, which, by definition, serves for the preparation of a suspension as per one of Claims 1 to 8. It is therefore concluded that the suspension of example 1 of D1 corresponds to the features of Claims 1 to 8, even if these are not explicitly indicated.

This application does not, therefore, meet the criterion defined in PCT Article 33(2), because the subject matter of Claims 1 - 8 and 13, 15 does not satisfy the criterion of novelty defined in EPC Article 54 (1) and (2)).

As for Claims 19-21, the uses claimed appear to be commonplace for silica suspensions (see D2, column 3, lines 38-48). The present application does not comply with the requirements of PCT Article 33 (3), since the subject matter of these claims does not involve an inventive step.

As for process Claim 9, it is not clear whether the process features are associated with a surprising effect which can substantiate the presence of an inventive step.

The arguments submitted by the applicant in his letter of 9.8.96 cannot be accepted. His letter states that the product of Claims 1 - 8 and the process of Claims 10 and 13, 15 are indeed novel, since the viscosity of example 1 of D1 is $6 \cdot 10^{-2}$ and therefore higher than that of the suspensions which form the subject matter of the application. The examiner has not succeeded in finding any basis in the documents of the file which enable this viscosity value to be attributed to the example cited. Furthermore, this argument cannot, in any case be applied to Claims 10, 13 and 15, since

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT PCT/FR95/00901

the claimed process is not characterized by a specific viscosity. As regards Claim 9, assuming that D1 is considered to represent the closest prior art, the arguments presented are insufficient to be able to determine what essential difference characterizes the process of said claim, and the importance it has.

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)



REC'D 11 OCT 1996

WIPO PCT

| | | |
|---|--|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire BET 95/419 | POUR SUITE A DONNER Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR 95/ 00901 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 05/07/1995 | Date de priorité (jour/mois/année) 07/07/1994 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB C01B33/141 | | |
| Déposant RHONE-POULENC CHIMIE et al. | | |

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce **RAPPORT** comprend 6 feuilles, y comprise la présente feuille de couverture.
☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).
Ces annexes comprennent _____ feuilles.

- Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants:
 - ☒ Base du rapport
 - ☐ Priorité
 - ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
 - ☐ Absence d'unité de l'invention
 - ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
 - ☐ Certains documents cités
 - ☐ Irrégularités dans la demande internationale
 - ☐ Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|---|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international 11/01/1996 | Date d'achèvement du présent rapport 08. 10. 96 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+ 49-89) 2399-0, Tx: 523656 cpmu d Fax: (+ 49-89) 2399-4465 | Fonctionnaire autorisé  N° de Téléphone |

I. Base du rapport

1. Le présent rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (Les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.):

☒ de la demande internationale telle qu'initialement déposée.

☐ de la description, pages _____, telles qu'initialement déposées,
pages _____, déposées avec la demande d'examen
préliminaire international,
pages _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,
pages _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,

☐ des revendications, nos. _____, telles qu'initialement déposées,
nos. _____, telles que modifiées en vertu de
l'article 19,
nos. _____, déposées avec la demande d'examen
préliminaire international,
nos. _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,
nos. _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,

☐ des dessins, feuilles/fig _____, telles qu'initialement déposées,
feuilles/fig _____, déposées avec la demande d'examen
préliminaire international,
feuilles/fig _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,
feuilles/fig _____, déposées sous couvert d'une lettre
du _____,

2. Les modifications ont entraîné l'annulation

☐ de la description, pages _____.

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

[] des revendications, nos. _____.

[] des dessins, feuilles/fig. _____.

3. [] Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé (règle 70.2.c)).

4. Observations complémentaires, le cas échéant:

V. Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. DECLARATION

| | | |
|--|-------------------------------------|-----|
| Nouveauté | Revendications 9, 11, 12, 14, 16-21 | OUI |
| | Revendications 1-8, 10, 13, 15 | NON |
| Activité inventive | Revendications | OUI |
| | Revendications 9, 11, 12, 14, 16-21 | NON |
| Possibilité d'application industrielle | Revendications 1-21 | OUI |
| | Revendications | NON |

2. CITATIONS ET EXPLICATIONS

Le présent rapport fait mention des documents suivants cités dans le rapport de recherche.

D1= EP-A-520862

D2= EP-A-329509

D1 décrit dans son exemple 1 un procédé de préparation de silice précipité jusqu'à obtention d'un gâteau de silice ayant un extrait sec de 21% en poids et successive désagglomération de ce gâteau (par action mécanique et chimique) qui permet d'obtenir un produit pompable (donc une suspension). Il est donc constaté que toutes les caractéristiques de la revendication 10 sont décrites par cet exemple (les caractéristiques (i), (ii) et (iii) sont toutes décrites).

La présente demande ne remplit donc pas les conditions énoncées dans l'Article 33(2) PCT, l'objet de la revendication 10 n'étant pas conforme au critère de nouveauté.

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

L'objet de la revendication 15 est également anticipé par cet exemple. Le broyage de la revendication 13 est une possibilité décrite à la page 4, ligne 31 de D1.

Pour ce qui concerne les revendications de produit 1-8, il est remarqué que D1 ne précise pas la viscosité et la quantité de silice contenue dans le surnageant après centrifugation de la suspension obtenue par délitage du gâteau de l'exemple 1. Cette suspension est toutefois obtenue par un procédé qui est conforme à la revendication 10 de la demande qui, par sa définition, sert pour la préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8. Il est donc conclu que la suspension de l'exemple 1 de D1 satisfait aux caractéristiques des revendications 1 à 8, même si celle-ci ne sont pas explicitement indiquées.

La présente demande ne remplit donc pas les conditions énoncées dans l'Article 33(2) PCT, l'objet des revendications 1-8 et 13,15 n'étant pas conforme au critère de nouveauté défini par l'Article 54 (1) et (2) CBE.

Pour ce qui concerne les revendications 19-21, les utilisations revendiquées semblent être usuelles pour des suspensions de silice (voir D2, colonne 3, lignes 38-48). La présente demande ne remplit pas les conditions énoncées dans l'Article 33(3) PCT, l'objet de ces revendications n'impliquant pas une activité inventive.

Pour ce qui concerne la revendication de procédé 9, il n'est pas possible de savoir si les caractéristiques du procédé sont associées à un effet surprenant capable de justifier une activité inventive.

Les arguments présentés par le demandeur dans sa lettre du 9.8.96 ne peuvent pas être acceptées. Il est indiqué dans cette lettre que le produit des revendications 1-8 et le procédé des revendications 10 et 13,15 est bien nouveau parce que la viscosité de l'exemple 1 de D1 est de $6 \cdot 10^{-2}$ et donc supérieure à celle des suspensions qui font l'objet de la demande. L'examineur n'a pas réussi à trouver aucune base dans les documents du dossier qui permettent d'attribuer cette valeur de viscosité à l'exemple cité. De plus, cet argument ne peut en aucun cas s'appliquer aux revendications 10,13,15 car le procédé revendiqué ne se caractérise pas par une viscosité particulière. Pour ce qui concerne la revendication 9, les arguments présentés sont insuffisants pour pouvoir établir, prenant D1 comme art antérieur plus proche, quelle est la différence essentielle caractérisant le procédé de cette revendication et quelle est l'importance qu'elle revêt.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|----|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : C01B 33/141, 33/193, C09D 5/08, C04B 22/06, D21H 17/68 // C04B 103:12 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 96/01787 (43) Date de publication internationale: 25 janvier 1996 (25.01.96) |
|--|----|---|

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00901

(22) Date de dépôt international: 5 juillet 1995 (05.07.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/08430 7 juillet 1994 (07.07.94) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PRAT, Evelyne [FR/FR]; 3, rue Lavoisier, F-93500 Pantin (FR). FROUIN, Laurent [FR/FR]; 2, rue de la Bergère, F-94240 L'Hay-les-Roses (FR).

(74) Mandataire: POLUS, Camille; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cédex 09 (FR).

(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, DE, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ, UG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: CONCENTRATED SUSPENSION OF PRECIPITATION SILICA, METHODS OF PREPARATION AND UTILISATIONS OF SAID SUSPENSION

(54) Titre: SUSPENSION CONCENTREE DE SILICE DE PRECIPITATION, PROCEDES POUR SA PREPARATION ET UTILISATIONS DE CETTE SUSPENSION

(57) Abstract

The invention relates to an aqueous suspension of precipitation silica, characterized in that its concentration of dry material is comprised between 10 and 40 % by weight, its viscosity is lower than 4.10^{-2} Pa.s for a shearing of 50 s^{-1} and the quantity of silica contained in the supernatant obtained after centrifugation of said suspension at 7500 rpm during 30 minutes represents more than 50 % of the weight of silica contained in the suspension. The grain size distribution of suspended agglomerates is such that their medium diameter D_{50} is smaller than $5 \mu\text{m}$ and the disagglomeration factor F_D is higher than 3 ml. Said suspension may be used for producing anti-corrosion coatings, for the preparation of concretes, paper or mineral glues.

(57) Abrégé

L'invention concerne une suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 10 et 40 % en poids, sa viscosité est inférieure à 4.10^{-2} pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 50 % du poids de la silice contenue dans la suspension. La répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian D_{50} est inférieur à $5 \mu\text{m}$ et le facteur de désagglomération F_D est supérieur à 3 ml. Cette suspension peut être utilisée pour la réalisation de revêtements anti-corrosion, pour la préparation de bétons, de papier ou de colles minérales.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|--|----|-----------------------|
| AT | Autriche | GB | Royaume-Uni | MR | Mauritanie |
| AU | Australie | GE | Géorgie | MW | Malawi |
| BB | Barbade | GN | Guinée | NE | Niger |
| BE | Belgique | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BF | Burkina Faso | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BG | Bulgarie | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BJ | Bénin | IT | Italie | PL | Pologne |
| BR | Brésil | JP | Japon | PT | Portugal |
| BY | Bélarus | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| CA | Canada | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CF | République centrafricaine | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CG | Congo | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CH | Suisse | KZ | Kazakhstan | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SK | Slovaquie |
| CM | Cameroun | LK | Sri Lanka | SN | Sénégal |
| CN | Chine | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| CS | Tchécoslovaquie | LV | Lettonie | TG | Togo |
| CZ | République tchèque | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| DE | Allemagne | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| DK | Danemark | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| ES | Espagne | ML | Mali | US | Etats-Unis d'Amérique |
| FI | Finlande | MN | Mongolie | UZ | Ouzbékistan |
| FR | France | | | VN | Viet Nam |
| GA | Gabon | | | | |

1

Suspension concentrée de silice de précipitation,
procédés pour sa préparation et utilisations de cette suspen-
sion.

La présente invention concerne une suspension aqueuse de silice de précipitation.

Les suspensions aqueuses de silice sont utilisées dans des domaines très variés, et notamment
5 l'industrie papetière ou du béton.

Pour ces diverses applications, il est intéressant de disposer de suspensions présentant une teneur en matière sèche élevée. Or, de telles suspensions présentent des viscosités très élevées, ce qui entraîne
10 des difficultés de pompage et réduit donc les possibilités d'utilisation industrielle.

De plus, ces suspensions ont tendance à sédimenter ou à gélifier et présentent de ce fait une instabilité qui les rend difficilement transportables ou
15 stockables. On observe en effet très souvent à l'issue du transport ou après une plus ou moins longue période de stockage la formation d'un gel ou le dépôt d'une couche dure surmontée d'une bouillie fluide mais pauvre en matière sèche. Il est alors souvent impossible de
20 remettre la silice en suspension ou d'obtenir une bouillie présentant une viscosité suffisamment faible pour être pompable et donc utilisable industriellement.

Le but de la présente invention est donc de fournir des suspensions aqueuses de silice à forte teneur
25 en matière sèche présentant une faible viscosité et une bonne stabilité dans le temps.

Ainsi, plus précisément, l'invention a pour objet une suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est
30 comprise entre 10 et 40 %, sa viscosité est inférieure à 4.10^{-2} Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par

minute pendant 30 minutes, représente plus de 50 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

De préférence, la teneur en matière sèche de ladite suspension est comprise entre 15 et 35 % en poids.

5 La viscosité de ladite suspension est avantageusement inférieure à $2 \cdot 10^{-2}$ Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} .

La suspension selon l'invention est très stable et sa stabilité peut être appréciée grâce à un test de sédimentation qui consiste à centrifuger ladite suspension à 7500 tr/min pendant 30 minutes. La quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu à l'issue de cette centrifugation, mesurée après séchage du surnageant à 160°C jusqu'à obtention d'un poids constant de matière, représente plus de 50 %, de préférence plus de 60 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

Avantageusement, la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation représente plus de 70 %, en particulier plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.

Une autre caractéristique de la suspension selon l'invention concerne la granulométrie des particules de silice en suspension.

En effet, les suspensions de silice concentrées connues jusqu'à présent, outre leur viscosité élevée, présentent l'inconvénient de comporter en suspension des agglomérats de grande taille rendant en particulier difficile l'injection en milieu poreux.

La répartition granulométrique des matières en suspension peut être définie au moyen du diamètre médian D_{50} , qui est le diamètre de grain tel que 50% de la population de grains en suspension présentent un diamètre inférieur.

De même, D_{95} représente le diamètre de grain tel que 95% de la population de grains en suspension

présentent un diamètre inférieur.

Une autre grandeur caractéristique des suspensions est le facteur de désagglomération F_0 . Ce facteur, d'autant plus élevé que la suspension de silice est désagglomérée, est indicatif du taux de fines, c'est-à-dire du taux de particules de taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ qui ne sont pas détectées par un granulomètre.

F_0 est mesuré en introduisant dans un granulomètre un volume connu V de suspension diluée de manière à obtenir une teneur en silice de 4 % en poids et est égal au rapport $(10 \times V \text{ en ml}) / (\text{concentration optique détectée par le granulomètre})$.

Les agglomérats de silice présents dans la suspension selon l'invention sont de faible taille.

De préférence, la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian D_{50} est inférieur à $5 \mu\text{m}$ et le facteur de désagglomération F_0 est supérieur à 3 ml.

Avantageusement, le diamètre D_{50} est inférieur à $2 \mu\text{m}$, le facteur F_0 est supérieur à 13 ml et en outre, le diamètre D_{95} est inférieur à $20 \mu\text{m}$.

De préférence, la suspension selon l'invention comprend un gâteau de filtration provenant d'une réaction de précipitation (désigné par la suite par "gâteau de précipitation") qui est lavé si nécessaire et ensuite délité.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le délitage se fait entre autres par voie chimique, de sorte que la suspension comprend de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral Al/SiO_2 soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

Ladite suspension peut être préparée suivant différents procédés décrits ci-dessous et qui sont également des objets de la présente invention.

La synthèse de la silice se fait par une

réaction de précipitation (A) mettant en oeuvre un silicate de métal alcalin $\text{SiO}_2/n\text{M}_2\text{O}$, n étant le rapport molaire du silicate, et un agent acidifiant. Ensuite, dans une étape (B), le gâteau de précipitation est séparé du mélange réactionnel, puis dans une étape (C) est transformé en une suspension possédant les propriétés désirées.

Pour la réaction de précipitation, on peut utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin M dans lequel M est le sodium ou le potassium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente avantageusement un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2 et 4, plus particulièrement entre 3,0 et 3,7.

Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière bien connue en soi. On peut rappeler qu'on utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

De manière générale, on préfère employer, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied

de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

5 (iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100. Ce dernier rapport est appelé taux de consoli-
10 dation.

Il a été ainsi trouvé qu'une concentration très faible en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial ainsi qu'un taux de consolidation approprié lors de l'étape d'addition simultanée constituaient des
15 conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

On forme tout d'abord un pied de cuve qui
20 comprend du silicate. La quantité de silicate présente dans ce pied de cuve initial ne représente avantageusement qu'une partie de la quantité totale de silicate engagée dans la réaction.

Selon une caractéristique essentielle du
25 procédé de préparation selon l'invention, la concentration en silicate dans le pied de cuve initial est inférieure à 20 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est d'au plus 11 g/l et, éventuellement, d'au plus 8 g/l.

30 Les conditions imposées à la concentration en silicate dans le pied de cuve initial conditionnent en partie les caractéristiques des silices obtenues.

Le pied de cuve initial peut comprendre un électrolyte. Néanmoins, de préférence, aucun électrolyte
35 n'est utilisé au cours du procédé de préparation selon

l'invention ; en particulier, de manière préférée, le pied de cuve initial ne comprend pas d'électrolyte.

Le terme électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

Ainsi, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 %, de préférence au moins 50 %, de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

De manière préférée, dans cette deuxième étape, on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce que 50 à 99 % de la quantité de M_2O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés.

L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

Une fois qu'est atteinte la valeur souhaitée de la quantité de M_2O neutralisé, on procède alors à une addition simultanée (étape (iii)) d'agent acidifiant et

d'une quantité de silicate de métal alcalin M telle que le taux de consolidation, c'est-à-dire le rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100, de préférence entre 12 et 50, en particulier entre 13 et 40.

De manière préférée, pendant toute l'étape (iii), la quantité d'agent acidifiant ajoutée est telle que 80 à 99 %, par exemple 85 à 97 %, de la quantité de M_2O ajoutée soient neutralisés.

L'agent acidifiant utilisé lors de l'étape (iii) peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où cet agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration est de préférence comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

En général, le silicate de métal alcalin M ajouté lors de l'étape (iii) présente une concentration exprimée en silice comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 250 g/l.

La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté toute la quantité restante de silicate.

Il est avantageux d'effectuer, notamment après l'addition simultanée précitée, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 1 à 60 minutes, en particulier de 5 à 30 minutes.

Il est enfin souhaitable, après la précipitation, dans une étape ultérieure, notamment avant le mûrissement éventuel, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à l'obtention d'une

valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, de préférence entre 4 et 5,5. Elle permet notamment de neutraliser toute la quantité de M_2O ajoutée lors de l'étape (iii).

5 L'agent acidifiant utilisé lors de cette addition est généralement identique à celui employé lors de l'étape (iii) du procédé de préparation selon l'invention.

10 La température du milieu réactionnel est habituellement comprise entre 60 et 98°C.

De préférence, l'addition d'agent acidifiant lors de l'étape (ii) s'effectue dans un pied de cuve initial dont la température est comprise entre 60 et 96°C.

15 Selon une variante de l'invention, la réaction est effectuée à une température constante comprise entre 75 et 96°C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi,
20 on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 96°C, puis on augmente la température en cours de réaction en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98°C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de
25 la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui viennent d'être décrites, une bouillie de silice qui est ensuite séparée (séparation liquide-solide).

30 En variante, selon un autre mode de réalisation de l'invention, on réalise la précipitation (A) de la manière suivante :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et
35 un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en

SiO_2 dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate.

Il a été ainsi trouvé qu'une concentration faible en silicate et en électrolyte dans le pied de cuve initial constituaient des conditions importantes pour conférer aux produits obtenus leurs excellentes propriétés.

De préférence, dans ce mode de réalisation, on opère comme suit :

On forme tout d'abord un pied de cuve qui comprend du silicate ainsi qu'un électrolyte. La quantité de silicate présente dans le pied de cuve peut soit être égale à la quantité totale engagée dans la réaction, soit ne représenter qu'une partie de cette quantité totale.

Comme électrolyte, on utilise en particulier un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux et de préférence le sel du métal de silicate de départ et de l'agent acidifiant, par exemple le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.

Selon une caractéristique essentielle du procédé de préparation selon l'invention, la concentration en électrolyte dans le pied de cuve initial est inférieure à 17 g/l, de préférence inférieure à 14 g/l.

Selon une autre caractéristique essentielle dudit procédé, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans le pied de cuve initial est inférieure à 100 g de SiO_2 par litre. De préférence, cette concentration est

inférieure à 80 g/l, notamment à 70 g/l. En particulier, lorsque l'acide utilisé pour la neutralisation présente une concentration élevée, notamment supérieure à 70 %, il convient alors de travailler avec un pied de cuve
5 initial de silicate dont la concentration en SiO_2 est inférieure à 80 g/l.

La deuxième étape consiste à ajouter l'agent acidifiant dans le pied de cuve de composition décrite plus haut.

10 Cette addition qui entraîne une baisse corrélative du pH du milieu réactionnel se fait jusqu'à ce que l'on atteigne une valeur d'au moins environ 7, généralement comprise entre 7 et 8.

Une fois cette valeur atteinte, et dans le
15 cas d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé, on procède alors avantageusement à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

20 La réaction de précipitation proprement dite est terminée lorsque l'on a ajouté tout la quantité restante de silicate.

Il est avantageux à la fin de la précipitation et notamment après l'addition simultanée précitée,
25 d'effectuer un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 5 minutes à 1 heure.

Il est également possible dans tous les cas (c'est-à-dire aussi bien dans le cas d'un pied de cuve
30 de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale du silicate engagé), après la précipitation, dans une étape ultérieure éventuelle, d'ajouter au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant. Cette addition se fait généralement jusqu'à
35 l'obtention d'une valeur de pH comprise entre 3 et 6,5,

de préférence entre 4 et 6,5.

La température du milieu réactionnel est généralement comprise entre 70 et 98°C.

Selon une variante de l'invention, la
5 réaction est effectuée à une température constante comprise entre 80 et 95°C. Selon une autre variante de l'invention, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de
10 préférence entre 70 et 95°C, puis on augmente la température en quelques minutes, de préférence jusqu'à une valeur comprise entre 80 et 98°C, à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des opérations qui
15 viennent d'être décrites, une bouillie de silice.

L'étape (B) du procédé consiste en la séparation d'un gâteau de précipitation à partir de cette bouillie obtenue suivant l'un ou l'autre des modes opératoires. La séparation se fait selon tout moyen connu
20 et notamment par filtration avec un filtre à bande, un filtre presse, un filtre rotatif sous vide ou par centrifugation. On recueille alors un gâteau de silice dont l'extrait sec est compris entre 10 et 40 %.

Le gâteau séparé peut être lavé à l'eau pour
25 éliminer des sels de métal alcalin formés lors de la réaction de précipitation. Par exemple, dans le cas où la précipitation met en jeu du silicate de sodium et de l'acide sulfurique, on peut isoler à l'issue de l'étape (B) un gâteau présentant une teneur en Na_2SO_4 inférieure
30 à 1,5 % en poids.

Les gâteaux obtenus par filtration presse présentent des extraits secs assez élevés, compris par exemple entre 17 et 30 %. Mais on peut aussi obtenir, notamment par filtration sous vide, des gâteaux dont
35 l'extrait sec est légèrement inférieur, par exemple

compris entre 10 et 15 %.

Après la séparation du gâteau de précipitation, on peut effectuer un réempâtage du gâteau pour augmenter son extrait sec à la valeur souhaitée comprise
5 entre 10 et 40 %.

Le réempâtage consiste à ajouter audit gâteau de la poudre de silice en quantité suffisante.

En particulier, la poudre de silice peut être obtenue par séchage notamment par atomisation d'une
10 partie du gâteau à enrichir.

On peut également obtenir une poudre de silice en effectuant un séchage classique du gâteau après lavage par des solvants organiques. Un tel procédé de séchage sera détaillé par la suite.

Le réempâtage permet notamment d'enrichir en silice les gâteaux présentant après la filtration un extrait sec relativement faible (par exemple, inférieur à 15%), de manière à obtenir à l'issue de l'étape (C) une suspension assez concentrée pour l'application recher-
15 chée.
20

L'étape (C) est alors mise en oeuvre sur un gâteau de précipitation ayant une teneur en matière sèche comprise entre 10 et 40 % obtenue, selon les cas, après un réempâtage éventuel.

La transformation du gâteau en suspension moins visqueuse peut se faire par délitage mécanique. Le délitage peut se produire dans un déliteur/malaxeur, par exemple lors d'une opération de dilution du gâteau avec de l'eau, ou peut être réalisé par broyage humide en
30 faisant passer le gâteau dans un broyeur de type moulin colloïdal ou un broyeur à bille, ou en soumettant le gâteau à des ondes ultrasonores (ultrasonification). De préférence, on effectuera la désagglomération sous ultrasons au moyen d'une sonde ultra-sons de haut puissance.

35 Afin de réduire l'énergie mécanique néces-

saire à la fluidification des gâteaux, on peut procéder simultanément à un délitage chimique.

Pour cela, avantageusement, on peut acidifier la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4. On peut utiliser à cet effet n'importe quel acide.

Une autre possibilité avantageuse consiste à introduire simultanément dans la suspension un acide, notamment de l'acide sulfurique, et un composé de l'aluminium, notamment de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

Dans une variante du procédé, afin d'augmenter l'extrait sec de la suspension de silice, à l'issue de l'étape de délitage chimique, on peut :

- effectuer une seconde étape de filtration (ou centrifugation) suivie éventuellement d'un lavage;
- chasser une fraction de l'eau (par exemple par évaporation par chauffage de la suspension).

Dans ces deux cas, on pourra procéder, en fin de phase de concentration de la suspension à une réhomogénéisation finale de la suspension par délitage mécanique.

Dans une autre variante de ce procédé, on peut ajouter l'acide sulfurique et l'aluminate de sodium à la bouillie issue de la précipitation, c'est-à-dire après l'étape (A) (iii) et avant les opérations de filtration (B).

La présente invention propose également un autre procédé de transformation (C) du gâteau en suspension par lequel :

- (i) on lave ledit gâteau avec des solvants organiques et on sèche le gâteau lavé pour obtenir une poudre de silice, puis

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

Les suspensions obtenues par ce procédé
5 présentent également les mêmes propriétés de faible viscosité, de grande stabilité avec un extrait sec élevé.

Le lavage aux solvants organiques permet de déplacer l'eau présente dans les pores du gâteau. Les solvants utilisés à cet effet sont de préférence des
10 solvants polaires, et en particulier l'éthanol et l'éther, qui peuvent être utilisés en mélange.

En particulier, on peut effectuer :

- un premier lavage à l'éthanol
- un second lavage avec un mélange éthanol/é-
15 ther 50/50
- un troisième lavage à l'éther.

Le gâteau ainsi lavé peut être séché, par exemple à l'air ambiant. On obtient une teneur en eau libre d'environ 6-8 % tout à fait comparable à celle
20 obtenue avec un séchage par atomisation.

Le présent type de séchage permet d'empêcher l'effondrement de porosité dû à l'action des forces de capillarité lors du séchage.

On obtient ainsi une poudre très peu agglomérée, de porosité (mesurée par porosimétrie au mercure)
25 très supérieure à celle obtenue par les techniques de séchage par atomisation.

Cette poudre conduit, lorsqu'elle est remise en suspension dans l'eau en quantité telle que la teneur
30 en matière sèche de la suspension est comprise entre 10 et 40 %, à des suspensions moins visqueuses que celles obtenues par remise en suspension d'une poudre obtenue classiquement par séchage par atomisation, et dont les caractéristiques de viscosité et granulométrie sont
35 identiques à celles décrites précédemment.

Les suspensions concentrées de silice selon l'invention présentant des caractéristiques rhéologiques et granulométriques améliorées peuvent être utilisées dans toutes les applications des sols de silice où les propriétés de transparence ou de translucidité ne sont pas nécessaires.

A cet égard, l'invention a également pour objet l'utilisation desdites suspensions en substitution des sols de silice dans des applications diverses telles que :

- les revêtements anti-corrosion,
- le béton, les suspensions de silice permettant notamment d'accélérer la prise des bétons et/ou d'améliorer les propriétés mécaniques ;
- le papier, où les suspensions peuvent être utilisées comme charge ou bien comme agent de rétention des charges et fibres fines ;
- les colles minérales, pour le papier, le carton, le bâtiment.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

Dans les exemples suivants, les caractéristiques granulométriques des suspensions de silice sont déterminées grâce à une mesure granulométrique effectuée sur les suspensions, à l'aide d'un granulomètre CILAS.

Le mode opératoire est le suivant :

On dilue la suspension par ajout d'eau permutée jusqu'à l'obtention d'une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2 minutes par agitation magnétique.

On introduit dans la cuve du granulomètre un volume connu (exprimé en ml) de la suspension homogénéisée et on réalise la mesure granulométrique permettant de déterminer D_{50} .

On calcule le rapport ($10 \times$ volume de suspen-

sion introduite en ml) / (densité optique de la suspension détectée par le granulomètre), indicatif du taux de fines.

5 En principe, on introduit un volume de suspension tel que l'on puisse obtenir une densité optique proche de 20.

On détermine également dans les exemples des caractéristiques granulométriques de poudre de silice séchée. Le mode opératoire est le suivant :

10 On pèse dans un pilulier ($h = 6$ cm et diamètre = 4 cm) 2 grammes de silice obtenue par atomisation de la suspension et l'on complète à 50 grammes par ajout d'eau permutée. On réalise ainsi une suspension aqueuse à 4 % de silice qui est homogénéisée pendant 2
15 minutes par agitation magnétique. La suspension est ensuite désagglomérée aux ultrasons.

On mesure ainsi l'aptitude à la macro-désagglomération de la silice (rupture des objets de 0,1 à quelques dizaines de microns). On détermine de la même
20 façon le diamètre médian D_{50} et le rapport ci-dessus, qui est alors le facteur de désagglomération aux ultrasons F_D .

On procède à la désagglomération sous ultrasons à l'aide d'un sonificateur VIBRACELL BIOBLOCK (600
25 W), équipé d'une sonde de diamètre 19 mm, comme suit :

La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 20 % (ce qui correspond à une énergie
30 dissipée par l'embout de la sonde de 120 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 420 secondes.

La mesure granulométrique est effectuée comme précédemment mais avec un granulomètre SYMPATEC à diffraction laser.

EXEMPLE 1

On effectue la réaction de précipitation suivante :

5 Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$).

10 La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 19 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,077 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est
15 alors de 85 %.

On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,077 l/mn et 80 g/l pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silica-
20 te. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée/masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

On arrête ensuite l'addition de silicate et
25 l'on poursuit l'addition d'acide pendant 10 mn de manière à atteindre un pH final de 4.

La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée avec 10 litres d'eau de manière à obtenir une conductivité du gâteau (mesurée à 5 %
30 d'extrait sec) inférieure à 1000 μS . Le gâteau obtenu G1 présente un extrait sec de 13 %.

On sèche une fraction du gâteau par atomisation. La silice ainsi obtenue S1 présente les caractéristiques suivantes :

35 - surface spécifique mesurée par la méthode

BET : 230 m²/g ;

- caractéristiques granulométriques après application d'ultrasons (granulomètre SYMPATEC):

$$D_{50} = 0,8 \text{ } \mu\text{m}$$

5

$$F_0 = 20$$

On prépare ensuite un gâteau enrichi en silice par réempâtage du gâteau G1 avec la silice S1.

10 A 2 kg du gâteau G1 (13% d'extrait sec) homogénéisé à l'aide d'un appareil ULTRA TURRAX IKA T50, on ajoute 175 grammes de silice S1, de manière à obtenir un gâteau présentant un extrait sec de 20 %.

15 On effectue la désagglomération du gâteau en utilisant un SONIFICATEUR VIBRACELL BIOBLOCK (600 W) équipé d'une sonde de diamètre 19 mm.

On introduit 250 ml de gâteau dans un bécher de 400 ml, puis on procède à la désagglomération comme suit :

20 La sonde étant immergée sur une longueur de 4 cm, on règle la puissance de sortie de manière à obtenir une déviation de l'aiguille du cadran de puissance indiquant 40 % (ce qui correspond à une énergie dissipée par l'embout de la sonde de 240 Watt/cm²). La désagglomération est effectuée pendant 4 minutes.

25 A l'issue de la désagglomération, on obtient une suspension caractérisée par :

- un extrait sec de 20 %

- une viscosité sous faible cisaillement (50 s⁻¹) inférieure à 2.10⁻² Pa.s

30 - caractéristiques granulométriques (granulomètre CILAS)

$$D_{50} = 1 \text{ } \mu\text{m}$$

$$F_0 = 30$$

35 Au bout d'une dizaine de jours, on observe un accroissement de la viscosité du sol de 2.10⁻² à 2.10⁻¹

Pa.s. Ce phénomène est réversible, l'application d'ultra-
sons pendant 4 mn à la suspension de 2.10^{-1} Pa.s permet
en effet de retrouver une viscosité de 2.10^{-2} Pa.s.

5 La suspension est soumise au test de sédimentation sous
centrifugation.

On centrifuge 40 grammes de suspension à 7500
tours/minute pendant 30 minutes à compter de l'atteinte
de la vitesse de rotation (la montée en régime de la
centrifugeuse s'effectue en 10 minutes environ).

10 On recueille alors le surnageant de centrifu-
gation que l'on sèche à 160°C pendant 2 heures environ
(jusqu'à obtention d'un poids de matière constant).

L'extrait sec du surnageant est de 6,16 g ce
qui représente 77 % du poids de silice contenu dans les
15 40 g de suspension à 20 % de silice.

EXEMPLE COMPARATIF 1

On introduit dans un déliteur malaxeur
20 CELLIER, 4 kg d'un gâteau préparé à partir d'une silice
commercialisée par la société RHONE-POULENC CHIMIE sous
la marque ZEOSIL 175 MP, obtenu par filtration presse
caractérisé par un extrait sec de 22 % et une teneur en
sulfate de soude de 1 %. On porte ce gâteau à 60°C et on
25 introduit simultanément pendant la défloculation 12,6
ml d'une solution d'aluminate de sodium (contenant 22 %
d'alumine et 18 % d'oxyde de sodium) et 7,15 ml d'acide
sulfurique à 80 g/l, de manière à maintenir ce pH à 6,5.

Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 2500 ppm.

30 On laisse mûrir pendant 20 minutes en
poursuivant la défloculation mécanique.

La suspension obtenue est caractérisée par :

- une viscosité de 6.10^{-2} Pa.s sous un cisail-
lement de 50 s^{-1} .

35 - un D_{50} (mesuré après application d'ultra-

sons) de 10 μ m.

On observe une décantation de la suspension au bout d'environ une semaine.

Le test de sédimentation sous centrifugation permet de déterminer que le surnageant contient une quantité de silice s'élevant à 6% du poids de la silice contenue dans la suspension.

EXEMPLE 2

On effectue la réaction de précipitation suivante :

Dans un réacteur de 30 litres équipé d'une hélice mixel (vitesse de rotation = 350 tr/mn) et d'un système de régulation de température, on ajoute dix litres d'une solution de silicate de sodium à 5 g/l (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,4$).

La solution de silicate de sodium est portée à une température régulée à 85°C. On introduit alors pendant 3 minutes et 29 secondes sous agitation une solution d'acide sulfurique à 80 g/l à un débit de 0,073 l/mn : le taux de neutralisation du pied de cuve est alors de 85 %.

On effectue alors pendant 70 mn une addition simultanée d'acide et de silicate de sodium à des débits et concentrations respectives de 0,073 l/mn et 80 g/l pour l'acide et de 0,107 l/mn et 130 g/l pour le silicate. Le taux de neutralisation instantané est de 87 % et le taux de consolidation (masse de silice ajoutée pendant l'addition simultanée/masse de silice présente dans le pied de cuve) est de 19,5 %.

On arrête ensuite l'addition de silicate et l'on poursuit l'addition d'acide de manière à atteindre un pH final de 4.

La bouillie est ensuite filtrée sur filtre sous vide, lavée de manière à amener la teneur en sulfate de sodium à une valeur inférieure à 1 %. Le gâteau obtenu

G2 présente un extrait sec de 13 %.

5 kg de ce gâteau G2 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

5 On ajoute alors simultanément 9,2 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 % en Na_2O ($d = 1,505$) et 5,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

10 Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 2500 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 min, comme dans l'exemple 1.

15 A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 21 %.

20 Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

- extrait sec : 21 %
- viscosité par un cisaillement de 50 s^{-1} :
25 $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$
- quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de sédimentation sous centrifugation) : 77%

EXEMPLE 3

30 On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 2 avec les modifications opératoires suivantes :

35 La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique

à un débit de 0,078 l/min pour obtenir un taux de neutralisation de 90 %.

Le débit d'acide sulfurique est également de 0,078 l/min lors de l'addition simultanée de silicate et d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de neutralisation instantané est de 93 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

On sépare un gâteau G3 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en sulfate de sodium est inférieure à 1%.

5 kg de ce gâteau G3 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 % en Na_2O ($d = 1,505$) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio $Al:SiO_2$ est d'environ 3000 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 min, comme dans l'exemple 1.

A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un extrait sec de 17,9 %.

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et sont stables dans le temps :

- extrait sec : 17,9 %
- viscosité pour un cisaillement de 50 s^{-1} : $0,6 \cdot 10^{-2}$ Pa.s

- quantité de silice retrouvée dans le surna-

geant (test de sédimentation sous centrifugation) : 98 %

EXEMPLE 4

5 On prépare une suspension de silice dans des conditions analogues à celles de l'exemple 3 avec les différences suivantes :

La préparation du pied de cuve est réalisée de manière identique en introduisant l'acide sulfurique à un débit
10 de 0,076 l/min pendant 3 minutes et 30 secondes pour obtenir un taux de neutralisation de 89 %.

Le débit d'acide sulfurique est également de 0,076 g/min lors de l'addition simultanée de silicate et d'acide qui dure 60 minutes de sorte que le taux de
15 neutralisation instantané est de 91 % et le taux de consolidation de 16,6 %.

On sépare un gâteau G4 par filtration sous vide dont l'extrait sec est de 13 % et la teneur en sulfate de sodium est inférieure à 1%.

20 5 kg de ce gâteau G4 sont homogénéisés par délitage mécanique dans un déliteur malaxeur CELLIER puis portés à une température de 60° C dans un bac agité.

On ajoute alors simultanément 11 ml de solution d'aluminate de sodium à 22 % en Al_2O_3 et 18,3 %
25 en Na_2O ($d = 1,505$) et 6,2 ml d'une solution d'acide sulfurique à 80 g/l ($d = 1,050$) de manière à réguler le pH à une valeur de 6,3.

Le ratio Al/SiO_2 est d'environ 3000 ppm.

On effectue un mûrissement de 20 minutes
30 sous agitation, puis on soumet la suspension à un délitage aux ultra-sons par fractions de 250 ml pendant 15 m, comme dans l'exemple 1.

A l'issue du délitage, on effectue une seconde filtration sous vide qui amène le gâteau à un
35 extrait sec de 21,7 %.

Le gâteau est ensuite délité mécaniquement dans le malaxeur CELLIER puis aux ultra-sons dans les conditions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de la suspension obtenue sont les suivantes et

- extrait sec : 21,7 %
- viscosité pour un cisaillement de 50 s^{-1}
 $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.s}$
- quantité de silice retrouvée dans le surnageant (test de sédimentation sous centrifugation) : 94 %

15

20

REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse de silice de précipitation, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 10 et 40 % en poids, sa viscosité est inférieure à 4.10^{-2} Pa.s pour un cisaillement de 50 s^{-1} et la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 50 % du poids de la silice contenu dans la suspension.
2. Suspension selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en matière sèche est comprise entre 15 et 35 % en poids.
3. Suspension selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que sa viscosité est inférieure à 2.10^{-2} Pa. s pour un cisaillement de 50 s^{-1} .
4. Suspension selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus 60 %, de préférence plus de 70 % du poids de la silice contenu dans la suspension.
5. Suspension selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la quantité de silice contenue dans le surnageant obtenu après centrifugation de ladite suspension à 7500 tours par minute pendant 30 minutes représente plus de 90 % du poids de la silice contenue dans la suspension.
6. Suspension selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la répartition granulométrique des agglomérats en suspension est telle que leur diamètre médian D_{50} est inférieur à $5 \mu\text{m}$ et le facteur de désagglomération F_0 est supérieur à 3 ml.
7. Suspension selon la revendication 1 à 6, comprenant un gâteau de filtration provenant d'une

réaction de précipitation de silice et délité.

8. Suspension selon l'une des revendications 1 à 7, comprenant de l'aluminium en quantité telle que le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

9. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction, la concentration en silicate exprimée en SiO₂ dans ledit pied de cuve étant inférieure à 20 g/l,

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve initial jusqu'à ce qu'au moins 5 % de la quantité de M₂O présente dans ledit pied de cuve initial soient neutralisés,

(iii) on ajoute au milieu réactionnel simultanément de l'agent acidifiant et la quantité restante de silicate de métal alcalin M telle que la rapport (quantité de silice ajoutée)/(quantité de silice présente dans le pied de cuve initial) soit compris entre 10 et 100 ;

(B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir pour obtenir une suspension de faible viscosité.

10. Procédé de préparation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant :

(A) une réaction de précipitation de silice par action d'un agent acidifiant sur un silicate de métal alcalin M, pour laquelle :

(i) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale du silicate de métal alcalin M engagé dans la réaction et un électrolyte, la concentration en silicate exprimée en SiO_2 dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l et la concentration en électrolyte dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l ;

(ii) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7 ;

(iii) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate ;

(B) la séparation du mélange réactionnel d'un gâteau de précipitation ayant un extrait sec compris entre 10 et 40 % ;

(C) la désagglomération dudit gâteau pour obtenir une suspension de faible viscosité.

11. Procédé selon la revendication 9 ou 10, dans lequel, après l'étape (B), on ajoute audit gâteau de précipitation une quantité de poudre de silice telle que l'extrait sec du gâteau enrichi en silice est compris entre 10 et 40 %.

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C), on dilue ledit gâteau de précipitation avec de l'eau.

13. Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, dans lequel, à l'étape (C), on délite mécaniquement le gâteau de précipitation par broyage humide ou par ultrasonification.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique simultanément au délitage mécanique en acidifiant la suspension de silice de sorte que son pH soit inférieur à 4.

15. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, à l'étape (C), on réalise un délitage chimique conjointement au délitage mécanique en introduisant simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH de la suspension reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm.

16. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, dans lequel, après l'étape A(iii), on ajoute au mélange réactionnel simultanément de l'acide sulfurique et de l'aluminate de sodium, de sorte que le pH du mélange reste compris entre 6 et 7 et le rapport pondéral Al/SiO₂ soit compris entre 1000 et 3300 ppm, avant de procéder à l'étape (B).

17. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel, à l'étape (C),

(i) on lave ledit gâteau de précipitation avec un ou des solvants organiques et on sèche le gâteau ainsi lavé pour obtenir une poudre de silice, et

(ii) on met en suspension dans l'eau une quantité de ladite poudre de silice telle que l'extrait sec de la suspension finale est compris entre 10 et 40 %.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel le solvant est choisi parmi l'éthanol, l'éther ou un mélange éthanol/éther.

19. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la réalisation de revêtements anti-corrosion.

20. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 pour la préparation de bétons.

21. Utilisation d'une suspension selon l'une des revendications 1 à 8 dans la préparation de papier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/FR 95/00901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/141 C01B33/193 C09D5/08 C04B22/06 D21H17/68
//C04B103:12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 December 1992 see page 10, line 22 - line 46 see page 15, line 35 - line 55 see page 16, line 28 - line 50 see page 19, line 55 - page 20, line 21 --- | 10, 12, 13, 15 |
| A | EP-A-0 329 509 (RHONE-POULENC CHIMIE) 23 August 1989 see the whole document --- | 1-10, 21 |
| A | WO-A-90 03330 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 April 1990 see claims 1-7, 12, 21, 24 see page 10, line 32 - line 36 --- | 1-10, 21 |

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 September 1995

Date of mailing of the international search report

14. 09. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 95/00901

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>EP-A-0 368 722 (RHONE POULENC CHIMIE) 16 May 1990 see claim 1 see column 5, line 38 - line 43 -----</p> | 1, 19-21 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/FR 95/00901

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-520862 | 30-12-92 | FR-A- 2678259 | 31-12-92 |
| | | AU-B- 647282 | 17-03-94 |
| | | AU-A- 1853692 | 21-01-93 |
| | | CA-A- 2072399 | 27-12-92 |
| | | CN-A- 1069244 | 24-02-93 |
| | | JP-A- 5201719 | 10-08-93 |
| | | JP-B- 6074127 | 21-09-94 |
| | | US-A- 5403570 | 04-04-95 |
| EP-A-329509 | 23-08-89 | FR-A- 2627176 | 18-08-89 |
| | | AU-A- 2981589 | 17-08-89 |
| | | CA-A- 1334602 | 28-02-95 |
| | | DE-T- 68907419 | 14-10-93 |
| | | ES-T- 2057156 | 16-10-94 |
| | | JP-C- 1853417 | 07-07-94 |
| | | JP-A- 2009708 | 12-01-90 |
| | | PT-B- 89682 | 31-03-94 |
| | | US-A- 5418273 | 23-05-95 |
| WO-A-9003330 | 05-04-90 | US-A- 5030286 | 09-07-91 |
| | | CN-A- 1050364 | 03-04-91 |
| | | EP-A- 0435936 | 10-07-91 |
| | | JP-T- 4500500 | 30-01-92 |
| | | JP-B- 5007325 | 28-01-93 |
| EP-A-368722 | 16-05-90 | FR-A- 2638756 | 11-05-90 |
| | | AU-A- 4454889 | 17-05-90 |
| | | CA-A- 1331553 | 23-08-94 |
| | | DE-D- 68911869 | 10-02-94 |
| | | DE-T- 68911869 | 07-04-94 |
| | | ES-T- 2047697 | 01-03-94 |
| | | JP-C- 1853420 | 07-07-94 |
| | | JP-A- 2192416 | 30-07-90 |
| | | NO-B- 176253 | 21-11-94 |
| | | US-A- 5234493 | 10-08-93 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No
PCT/FR 95/00901

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C01B33/141 C01B33/193 C09D5/08 C04B22/06 D21H17/68
//C04B103:12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | EP-A-0 520 862 (RHONE-POULENC CHIMIE) 30 Décembre 1992 voir page 10, ligne 22 - ligne 46 voir page 15, ligne 35 - ligne 55 voir page 16, ligne 28 - ligne 50 voir page 19, ligne 55 - page 20, ligne 21 --- | 10, 12, 13, 15 |
| A | EP-A-0 329 509 (RHONE-POULENC CHIMIE) 23 Août 1989 voir le document en entier --- | 1-10, 21 |
| A | WO-A-90 03330 (PPG INDUSTRIES, INC.) 5 Avril 1990 voir revendications 1-7, 12, 21, 24 voir page 10, ligne 32 - ligne 36 --- | 1-10, 21 |
| | -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14. 09. 95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema. internationale No

PCT/FR 95/00901

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | EP-A-0 368 722 (RHONE POULENC CHIMIE) 16 Mai 1990 voir revendication 1 voir colonne 5, ligne 38 - ligne 43 ----- | 1,19-21 |

RAIPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema Internationale No

PCT/FR 95/00901

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP-A-520862 | 30-12-92 | FR-A- 2678259 | 31-12-92 |
| | | AU-B- 647282 | 17-03-94 |
| | | AU-A- 1853692 | 21-01-93 |
| | | CA-A- 2072399 | 27-12-92 |
| | | CN-A- 1069244 | 24-02-93 |
| | | JP-A- 5201719 | 10-08-93 |
| | | JP-B- 6074127 | 21-09-94 |
| | | US-A- 5403570 | 04-04-95 |
| EP-A-329509 | 23-08-89 | FR-A- 2627176 | 18-08-89 |
| | | AU-A- 2981589 | 17-08-89 |
| | | CA-A- 1334602 | 28-02-95 |
| | | DE-T- 68907419 | 14-10-93 |
| | | ES-T- 2057156 | 16-10-94 |
| | | JP-C- 1853417 | 07-07-94 |
| | | JP-A- 2009708 | 12-01-90 |
| | | PT-B- 89682 | 31-03-94 |
| | | US-A- 5418273 | 23-05-95 |
| WO-A-9003330 | 05-04-90 | US-A- 5030286 | 09-07-91 |
| | | CN-A- 1050364 | 03-04-91 |
| | | EP-A- 0435936 | 10-07-91 |
| | | JP-T- 4500500 | 30-01-92 |
| | | JP-B- 5007325 | 28-01-93 |
| EP-A-368722 | 16-05-90 | FR-A- 2638756 | 11-05-90 |
| | | AU-A- 4454889 | 17-05-90 |
| | | CA-A- 1331553 | 23-08-94 |
| | | DE-D- 68911869 | 10-02-94 |
| | | DE-T- 68911869 | 07-04-94 |
| | | ES-T- 2047697 | 01-03-94 |
| | | JP-C- 1853420 | 07-07-94 |
| | | JP-A- 2192416 | 30-07-90 |
| | | NO-B- 176253 | 21-11-94 |
| | | US-A- 5234493 | 10-08-93 |